

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-156090

(43)Date of publication of application : 22.06.1993

(51)Int.Cl.

C08L 21/00

C08L 87/00

(21)Application number : 04-131402

(71)Applicant : GOODYEAR TIRE & RUBBER CO:THE

(22)Date of filing : 27.04.1992

(72)Inventor : BAPAT PRADEEP MADHAO

BAUER RICHARD G

BURLETT DONALD J

MILLER JR JOSEPH WALTER

SCHORR GORDON RICHAD

(30)Priority

Priority number : 91 692338 Priority date : 26.04.1991 Priority country : US

(54) IN-SITU FORMATION OF REINFORCING MEMBER IN ELASTOMER AND ELASTOMER PRODUCED THEREBY

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a reinforcing member into a form suitable for reinforcing an elastomer material by supplying an elastomer and a monomer, etc., of a reinforcing material to a mixing device to vigorously mix them to start the polymn. of the monomer and continuing the polymn. until a formed polymer is solidified.

CONSTITUTION: An elastomeric material (e.g.; polyisoprene, etc.) and a monomer or monomer precursor of plastic as an elastomer reinforcing material (e.g.; polyaramide, etc.) are continuously supplied to a mixing device to be vigorously mixed and the resulting mixture is held to 100-200° C to start the polymn. of the monomer or monomer precursor and the polymn. is continued until the m.p. of the formed polymer exceeds the mixing temp. of the elastomer and the polymer is solidified to continuously form the objective elastomer composite material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.11.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-156090

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 21/00	L B M	8016-4 J		
87/00	L S D	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数14(全 18 頁)

(21)出願番号 特願平4-131402

(22)出願日 平成4年(1992)4月27日

(31)優先権主張番号 6 9 2, 3 3 8

(32)優先日 1991年4月26日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590002976

ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー

THE GOODYEAR TIRE &
RUBBER COMPANY

アメリカ合衆国オハイオ州44316-0001,
アクロン, イースト・マーケット・ストリート 1144

(72)発明者 ブラディープ マーダーオ パバット

アメリカ合衆国 30075 ジョージア州
ロズウェル エステイト クラブ サークル 570

(74)代理人 弁理士 若林 忠

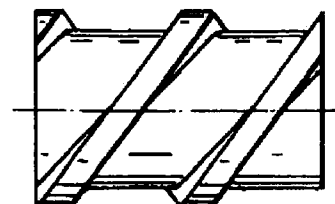
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エラストマー中で補強部材をインサイツ生成する方法およびそれによって製造したエラストマー

(57)【要約】

【目的】 エラストマー材料を補強するのに適した形態で、エラストマー材料中でプラスチックを良好且つ簡易にインサイツ重合できる連続方法を提供すること。

【構成】 エラストマーおよび補強材の単量体または単量体プリカーサーを混合装置に供給し、エラストマーと単量体等とを強く混合し、単量体等の重合を開始させ、重合体等の融点がエラストマーの混合温度を越え重合体が固化し重合を停止するまで、単量体等を重合させ続けることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 エラストマー材料を補強するに適した形態にすべくエラストマー材料内でプラスチックのインーサイト重合を行う為の連続方法において、

(a) エラストマーおよび該プラスチックの単量体または単量体ブリカーサーを混合装置に供給すること、

(b) 該混合装置内で該エラストマーおよび該単量体または単量体ブリカーサーを強く混合すること、

(c) 該混合プロセス中に該単量体または単量体ブリカーサーの重合を開始させることの各段階を含み、これにより該単量体または単量体ブリカーサーは、生成重合体の融点が該エラストマーの混合温度を越えて固化するまで重合し続けることを特徴とする方法。

【請求項2】 前記エラストマー材料および前記単量体または単量体ブリカーサーを連続的に混合すること、

(a) 押出スクリーと、該エラストマー材料並びに単量体または単量体ブリカーサーが連続的に供給および／または混合されて該エラストマー材料並びに単量体または単量体ブリカーサーの混合物が得られるゾーンが形成されたバレル部とを有する二軸スクリー押出機を使用すること、

(b) 開始剤を、初めの混合段階の該混合物の下流に連続的に添加すること、および

(c) 該混合物と開始剤とを混合することよりなる段階を更に含む請求項1記載の方法。

【請求項3】 グラフト化剤を前記混合物に添加して前記エラストマーとプラスチックを化学的に結合させ、該エラストマーおよび該プラスチックの溶解度またはヌレを改善する段階を更に含む請求項2記載の方法。

【請求項4】 天然ゴム、ネオプレンゴム、スチレンーブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、合成ポリイソブレンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、エチレンープロピレンージェン単量体ゴム、およびそれらの混合物から成る群から前記エラストマーを選択する段階を更に含む請求項1記載の方法。

【請求項5】 ポリアラミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリ尿素、ポリウレタンおよびそれらの混合物から成る群から選択される重合体の前記単量体または単量体ブリカーサーを選択する段階を更に含む請求項1記載の方法。

【請求項6】 以下の順序のエリメント：1D10、1E40、3H40、1S1.75、1K50-L、1S1.75、1H40ダブル、1S1.75、4(K9+S1.75)-L、1B40、1S1.75、2G30、1S1.75、1H40、1S1.75、3(K9+S1.75)-L、1H40、1S1.75、2G30、1H40、1S1.75、6(K9+S1.75)-L、1H40、1S1.75、1G30、3G10、1H40、1S1.75、1K50-L、1S1.75、1H60ダブル、1S1.75、6G10、1S

1.75、1H60ダブル、5G10、1H40、1S1.75、1K50-L、1S1.75、1H40、1S1.75、1K50-L、1S1.75、1H60ダブル、1H40ダブルを含む4つの混合ゾーンを作成する段階を含む請求項2記載の方法。

【請求項7】 前記混合バレル中の温度および圧力を100℃～200℃に保持する請求項6記載の方法。

【請求項8】 前記エラストマーがポリイソブレンであり、前記プラスチックブリカーサーが1,6-ヘキサジアミンおよび／またはメチレンービス(フェニルイソシアネート)であり、そして前記混合ゾーンの温度を120℃～170℃の間に保持する段階を含む請求項7記載の方法。

【請求項9】 前記エラストマーをポリイソブレンとして選択し、前記プラスチックブリカーサーをジオール類および／またはジイソシアネート類として選択する段階を更に含み、および前記混合ゾーンの温度を120℃～170℃の間に保持する段階を更に含む請求項7記載の方法。

【請求項10】 前記エラストマーをポリイソブレンとして選択し、前記プラスチックブリカーサーをジオール類および／またはジアミン類として選択する段階を更に含み、および前記混合ゾーンの温度を120℃～170℃の間に保持する段階を更に含む請求項7記載の方法。

【請求項11】 前記エラストマーをポリイソブレンとして選択し、前記プラスチックブリカーサーを二酸類および／またはジアミン類として選択する段階を更に含み、および前記混合ゾーンの温度を120℃～170℃の間に保持する段階を更に含む請求項7記載の方法。

【請求項12】 エラストマーマトリックスと、そこに組み入れられたインーサイト重合されたプラスチックとを含むエラストマー複合材料。

【請求項13】 前記エラストマーマトリックスが、天然ゴム、ネオプレンゴム、スチレンーブタジエンゴム、エチレンープロピレンージェン単量体ゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、イソブレンゴムおよびそれらの混合物から成る群から選択されるゴムを含む請求項12記載のエラストマー複合材料。

【請求項14】 前記インーサイト重合されたプラスチックが、ポリアラミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタンまたはポリ尿素を含む請求項12記載のエラストマー複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エラストマーマトリックス中で補強材を現場生成する方法およびそれによって製造されたエラストマー複合材料(弾性複合材料)に関する。

【0002】

【従来の技術】 当業者は、補強材をエラストマーに添加

することによって、エラストマーマトリックスの強度特性が大いに改善されることをずっと前から知っている。しかしながら、補強材をエラストマー中で混合する際には困難が生じる。例えば、ポリ芳香族アミド繊維〔E. I. デュポン・ネモアス Inc. デラウェア州ウィルミントン、から入手できるケブラー (Kevlar、商標名) 等〕はエラストマーと容易に混合されず、混合物中に「ラットの巣 (rat's nests)」を形成する傾向がある。このために、そのような繊維はマスターバッチに調製されるが、それにはミキサーに4または5回通す必要があり、また製造に際し、マスターバッチはその重量の約4倍のゴムに混合され、そのために更に4回または5回ミキサーに通す必要がある。

【0003】ある種の別の繊維および補強材をエラストマー中に混合する際に生じる困難の程度はケブラー程大きくないが、すべての場合に混合手順は時間および労力を増大させ、補強エラストマー品の費用のかかなりの部分を担っている。

【0004】従来技術の補強材をエラストマー中に混合する際に遭遇する困難の一部は補強材の大きさに関連する。ケブラーおよび同類の繊維は一般に0.1mm〜3mmの長さおよび50〜100のアスペクト比を有している。そのような繊維はマクロ繊維として当業界に知られている。それらの大きさのゆえに、そのような繊維はまた製品の表面近くにあると製品の外観を損なう。強度の異常が生じるので、大きな繊維は小さな寸法および低いゲージで製造される製品に使用するのに適しておらず、またそれらの大きさのため、大きな製品の微細に限定された領域で目立ってしまうかもしれない。

【0005】ミクロ繊維 (長さ0.1ミクロン〜1000ミクロン、アスペクト比10〜1000) は重合体マトリックス中でインーサイト (in-situ) 生成できることは当業界で公知である。イサエフ (Isayev) 等は、例えば米国特許第4,728,698号においてベース重合体に液晶重合体を添加し、次いで混合、押出することによって重合体マトリックス中で繊維をインーサイト生成する方法を教示している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、実質的に1工程でエラストマーマトリックス中に補強材を含有せしめて、エラストマー製品を補強するのに必要な時間および労力を低減することにある。本発明の他の目的は、そのような製品中の繊維状補強材の大きさおよび配向を調整して、そのような補強材を小さな寸法および低いゲージの製品および大きな製品の微細に限定された領域中で使用することができるようにすることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】エラストマー内で重合体補強材をインーサイト (in-situ) 重合する方法が提供される。この方法は、エラストマーおよび補強材の単量

体またはプリカーサーを混合装置に供給し、混合物の温度を単量体の融点より高く上昇させ、エラストマーおよび単量体を強く混合し、そして混合する間に単量体の重合を開始させる段階を含む。この単量体は、混合温度より高い融点を有する重合体鎖に達し、補強材が固化し重合を停止する点に至るまで、混合の間中重合し続ける。本発明の方法に使用する混合装置は、パンバリー (商標) ミキサー、他のミキサーまたは押出機、好ましくは二軸スクリュウ押出機でありうる。本方法の混合段階の温度は100℃〜200℃で注意深く制御される。そして、混合物の温度は使用する物質および所望する補強材のサイズおよび配向を考慮して選択することができる。同様に、押出機を使用する場合、補強材の形態を制御できるように押出機スクリュウの断面形を設計することができる。エラストマーを補強材に化学的に結合させるべく、必要に応じてグラフト化剤を使用できる。

【0008】本発明の方法によって製造される補強エラストマーも提供される。この補強エラストマーは、補強されていない比較対照物およびポリ尿素補強材をあらかじめ生成し次にエラストマー中に配合した比較対照物と比べて、比較的非ヒステリシスであり高いモジュラスおよび硬さを有している。

【0009】

【作用】本発明は、エラストマーマトリックス中で補強材をインーサイト生成する方法を提供する。この方法において、重合体補強材のプリカーサーである単量体プリカーサーおよび/または単量体 (類) は、エラストマーをブラベンダーミキサーか押出機または同様の混合装置中で強く混合している間にエラストマーに添加される。プリカーサーおよび/または単量体は、重合によって生成する重合体鎖の融点がエラストマー/単量体混合物の温度を越え、補強材が固化して重合が停止する点に至るまで、混合物の間中重合する。補強ドメインのサイズおよびそれらの形態は混合物の温度を制御すること、エラストマーへのプリカーサーの添加のオーダーを変えること、反応物を混合物に添加する速度、混合速度およびミキサー中に使用するエレメントの種類によって調節することができる。一般に、本方法で生成される補強材は、ドメインまたはフィブリル状でありうる0.1〜1000ミクロンの長さを有する粒子状である。

【0010】その混合物を100℃〜200℃の温度範囲内で保持するのが望ましい。押出期間にわたって保持する場合、より高い温度はエラストマーをこがし、その品位を下げる。そして、より低い温度は、エラストマーの重合体補強材を与えるために使用することができる種のプリカーサーまたは単量体の反応温度より低いものである。また、この範囲の下限温度を使用する場合、重合体が固化する融点が低くなるので、補強材のドメインは低分子量になり (すなわちサイズ範囲の下限になり)、より短い重合体鎖を示す。

【0011】例示の実施態様において、ポリ芳香族アミド（ケブラー等）、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ尿素樹脂および他の縮合重合体等の周知のエラストマー補強材（主としてプラスチック類）のブリカーサーを使用することができる（本方法は液晶マイクロ繊維または短繊維をインーサイト生成するためにも使用できると考えられる）。例えば、所望の補強材がポリ芳香族アミドである場合、芳香族二酸塩化物および芳香族ジアミン等のブリカーサーを使用することができる。同様に、所望の補強材がポリ尿素である場合、ジイソシアネートおよびジアミンブリカーサーを使用することができる。同様な補強材およびそれらのブリカーサーは当業者に明らかである。

【0012】本方法に使用されるエラストマーは、当業界でよく特徴付けられるいかなるエラストマーでもよい。その様なエラストマーの例には、天然ゴム、イソブレンゴム、ネオブレンゴム、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、エチレン-プロピレン-ジエン単量体（EPDM）ゴム、ポリブタジエンゴム、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）およびそれらの混合物がある。他の適切なエラストマーは当業者に明らかである。

【0013】例示の実施態様において、二軸スクリュウ押出機が、エラストマーマトリックス中に補強材ドメインを形成するために特に適切であることがわかった。

【0014】次に、図1〜4を参照して、二軸スクリュウ押出機に使用される従来のスクリュウエレメントを説明する。

【0015】共回転二軸スクリュウ押出機を使用する実施態様において、スクリュウの断面形はプラスチック工業における当業界で公知のスクリュウエレメントを用いて設定される。代表的なスクリュウ断面形は、押出機バレルを通して組成物成分を移動させるために主として使用されるいくつものヘリカルスクリュウ（図1）、成分の低剪断再配列を行う分配混合ギヤ（図2（a）

（b））および成分の高剪断分割を行う分散混合要素

（ニーダー、図3）から成る。プリスター（図4（a）

（b））として知られているエレメントを必要に応じて使用し、混合工程における特定点の圧力および温度を上昇させる目的で特定の部位においてバレルを限定することができる。

【0016】好ましい実施態様において、同速度で回転する平行軸を有する共回転二軸スクリュウ押出機が使用される。2軸の中心線は2軸のエレメントが完全にかみ合うように位置させる。この実施態様に関し、そのエレメントは20%〜80%が高剪断混合を行い、20%〜80%が再分配を行い、そして20%〜80%が軸方向移動を促進するように選択される。制流子をいかなる部位に設けることができる。各種のエレメントの割合は押出機の全長のパーセントとして決定した。パーセントは、例えば個々のスクリュウ部等の数として表すことも

できる。所望の繊維分散を得るために移送、混合、再分配、軸方向混合および絞りの理想的な組合せを生じるように要素をスクリュウ軸に更に配置または散在させることができる。

【0017】軸方向混合は長手方向に開いており、したがって長手方向漏洩流れ方式を可能とする非共役スクリュウエレメントを使用することによって促進される。絞りは、前方への材料移動の断面積を限定するプリスターによって行われる。これによって、プリスターの直上流側に滞留時間が長くされたゾーンを生じ、その結果このゾーンで混合作用が高められる。

【0018】押出機温度は電気加熱素子を設置することによって、または軸および／またはバレル自体に設けられたコアを通してまたは更に別の接触面に加熱および／または冷却流体を循環させることによって制御することができる。例示の実施態様において、完全にかみ合った二軸スクリュウ押出機を使用する。完全にかみ合ったとは、押出機中の2本のスクリュウの断面形が相補の要素を有し、かつそれらの要素がかみ合っていることを意味する。

【0019】次に図5を参照して、本発明の方法に有用なスクリュウ断面形の具体的な実施態様を説明する。

【0020】便宜上、ここで使用するスクリュウ押出機のエレメントを以下の呼称を用いて説明する。

【0021】Dは駆動端スパーサーを示す。Hはヘリカルスクリュウエレメントを示す。Bはプリスターを示す。Eは供給端における材料の停滞を防止するヘリカルエレメントを示す。Sはスパーサーを示す。Kは高剪断分散混合（混練）エレメントを示す。Gは歯付き混合エレメントを示す。

【0022】これらの呼称の前の数はその様なエレメントが連続してその数だけあることを示す。これらの呼称の後の数字は各エレメントの長さをミリメートルで示したものである。

【0023】Lは左回り（反時計回り）前進を示し、一方Rは右回り（時計回り）前進を示す。ダブルは二重ねじ山を示す。

【0024】本発明の方法によって製造された、そのような補強材なしで製造された比較対照物およびあらかじめ生成した重合体補強材を用いて製造した比較対照物と比べて低いヒストリシス、高いモジュラスおよび向上した硬度を有する補強エラストマー複合体も提供する。

【0025】本発明の例として、芳香族ポリ尿素およびポリウレタン補強材は特に強いエラストマー複合体を生じさせることを見出した。

【0026】例示的な複合体の1つを、1、6-ヘキサジアミン（HMDA）およびメチレンビス（フェニルイソシアネート）から成るポリ尿素ブリカーサーを用いて製造した。この複合体のモジュラスおよび硬度はポリ尿素的濃度が増大するにつれて大きくなり、そして達

成される形態に関連する。また、操作条件が最終的な材料特性を大分に制御する。最適な補強材は約140℃～150℃の反応温度を用いて得られた。ポリ尿素補強材に関し、ジイソシアネートがジアミンよりゴムに対する溶解性が低いことがわかっており、またジイソシアネートを添加し、次にジアミンを添加する逐次添加によってほんのわずかに小さいポリ尿素粒子を生じるが、ブラベンダー（商標名）ミキサーまたは押出機中でのブリカーサーの添加のタイミングおよび順序にほとんど差がないことが示された。しかしながら、粒径の相違が補強材の強度に影響を及ぼすとは思われない。

【0027】ポリ尿素補強材を使用する複合体は、低いヒステリシスおよび良好な低歪みモジュラスを示した。残留歪みはポリ尿素補強複合体に対しては低く、最終的な物性および臨界引き裂きエネルギー（TC）は比較対照物類より改善された。30%歪みにおける切傷成長はナトシン（Natsyn）だけから成る比較対照物より著しく低かった。

【0028】ポリ尿素／ナトシンアロイの形態は著しく不均質である。生成されたポリ尿素のかかなりの部分は小さな粒子（1ミクロン未満）であるが、25～30ミクロン以上に達するポリ尿素の大きな凝集体も多く存在した。したがって、補強部材の粒径は複合体を使用する目的によって約1ミクロン～30ミクロンに調整することができると考えられる。

【0029】ポリ尿素の製造をまず溶媒中で実践し、引

き続き溶媒として重合体マトリックスを用いて溶媒なしで実践した。ヘキサンジアミンおよびイソホロンジイソシアネートを用いて脂肪族ポリ尿素を生成して、溶液および固体状態の製造を比較した。引張データから、固体状態で製造した材料の方が低い極限引張伸びと共にわずかに高い低歪みモジュラスを有していた。

【0030】

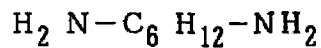
【実施例】以下の実施例に関連して本発明を更に説明する。

10 【0031】[実施例1～16] 脂肪族、芳香族および混合ポリ尿素の製造に関し、ポリ尿素／ナトシンアロイをまず評価した。ナトシンとは合成ポリイソブレンゴムのことである。使用したジアミンはこれらの実施例において一定とした（1, 6-ヘキサンジアミンをジアミンとして選択した）。選択したジイソシアネートはメチレンビス（フェニルイソシアネート）（芳香族）、イソホロンジイソシアネート（脂肪族）および1つのイソシアネート部位でトリメチロールプロパンモノアリルエーテルと反応させて部分的に硫黄硬化させるために側鎖アリル官能基を有するジイソシアネートを製造したこれら両ジイソシアネートの変種であった。これら全ての

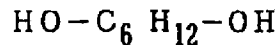
20 ジアミンおよびジイソシアネートの構造を以下に示す。
【0032】[エラストマー用の重合体補強材を生成するのに使用できる単量体の構造]

【0033】

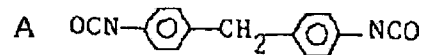
【化1】

ジアミン:

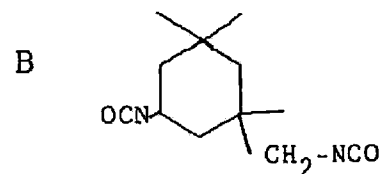
ヘキサジアン (HDA)



1, 6ヘキサジオール (HDO)

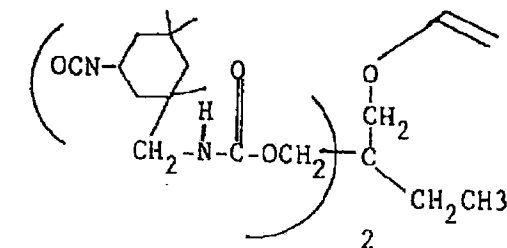
ジイソシアネート:

メチレンービス (フェニルイソシアネート)

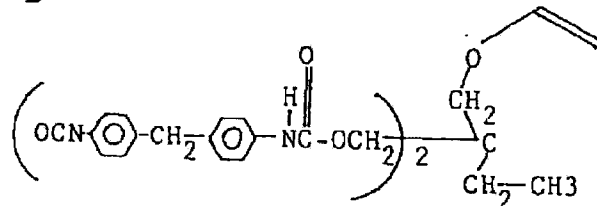


イソホロンジイソシアネート (IPDI)

C (IPDI-TMPMAE) *



D (MDI-TMPMAE)



* TMPMAE-トリメチロールプロパンモノアリルエーテルのジエーテル

(ジイソシアネートCおよびDの合成) 上記改質ジイソシアネートを次の通り製造した。1当量のトリメチロールプロパンモノアリルエーテルをX当量の適切なジイソシアネート [Xはイソホロンジイソシアネートに關し3.9およびメチレンービス (フェニルイソシアネート) に關して4.0] と共にフラスコに入れた。ジブチルスズジラウレートに触媒として使用した。混合物を窒素下に室温で一晩攪拌した。得られたジイソシアネートを更に改質することなく使用した。

【0034】ポリ尿素/ナトシンの組合せのそれぞれの化合物を70rpmで始動する実験用ブラベンダー中1

40 70℃で製造した。混合中の温度を制御するためにrpmを製造中低下させた。いかなる副反応も排除し、かつ混合を完了した後の元素分析を可能とするために酸化防止剤または劣化防止剤はこれらの一連の混合中に使用しなかった。各ジアミン/ジイソシアネートの組合せに關し、ポリ尿素の濃度を10%から30%に変えて連続して3回の混合を行った。製造後、各材料をDSC (示差走査熱量計) 走査およびムーニー粘度 (表1のデータ) によって特定した。

【0035】

【表1】

表 1

ポリ尿素／ナトシン材料の物性特定

使用 ジイソシアネート	ポリ尿素 (%)	T _g (°C) (DSC)	ML 1+4
B	10	-65.4	53.5
B	20	-64.9	58.3
B	30	-66.1	60.8
C	10	-64.5	74.0
C	20	-64.5	98.0
C	30	-64.8	85.4
A	10	-65.8	97.8
A	20	-65.3	126
A	30	-65.1	43.6 (a)
D	10	-63.5	108.4
D	20	-64.6	123.8
D	30	-64.2	140.4
ナトシン	--	-65.6	34.7

a : 試料がムーニー粘度計のダイキャピティ中でスリップした。

DSC走査によって、ナトシンのT_gは組合せのいずれにおいても実質的に変化しないことが示された。更に、これらのポリ尿素のいずれもが300℃まで溶融しないことが観察された。これらのアロイのムーニー粘度は構造の相違をまさに表していた。脂肪族ポリ尿素はそれらの芳香族の相当物より低いムーニー粘度値を有し、また側鎖アリル基を有するポリ尿素は大部分がムーニー粘度が高かった。

【0036】これらのポリ尿素／ナトシンアロイを引き続き以下に記載するモデル原料組成物に配合して物性を評価した。

【0037】[モデル配合原料]

100 phrのゴム

45 phrのカーボンブラック

9 phrのプロセス油

30 2 phrのオゾン亀裂防止剤(非生産的)

2 phrの硬化開始剤

1 phrの酸化防止剤

1 phrのワックス

3 phrの酸化亜鉛

1.6 phrの硫黄(生産的)

1.5 phrの一次促進剤

0.5 phrの二次促進剤

生産的原料は非生産的並びに生産的成分から成る。多くの組成物の物性を表2および3に示す。

40 【0038】

【表2】

表 2
芳香族ジイソシアネート系ポリ尿素/ナトシン試料の配合

	1 (a)	2	3	4	5	6	7	8	9	10
イソシアネート単量体 (表 1 参照)	--	A	A	A	A	A	A	D	D	D
ポリ尿素%	(b)	0	10	10	20	30	30	10	20	30
ポリ尿素 PHR	(c)	--	10	10	20	30	30	10	20	30
Add-on 又は IPD (d)	--	A0	IPD	A0	IPD	A0	IPD	A0	A0	A0
レオメーター 150 °C										
dN-m Max	41.0	43.5	47.0	44.5	54.0	52.5	63.9	41.9	41.0	45.3
Rh	32.7	33.8	37.0	30.5	36.7	31.2	35.9	32.7	29.9	28.0
Min t2	4.6	3.4	3.1	3.4	3.4	4.6	4.1	4.1	4.5	4.9
t25	5.3	4.6	4.3	4.7	3.9	5.1	4.4	4.4	4.9	5.4
t90	8.0	6.8	6.5	6.1	5.4	6.1	6.0	6.9	5.9	7.0
インストロン										
モジュラス 50%	1.06	2.07	2.31	2.91	3.69	5.15	5.84	2.28	3.00	3.72
モジュラス 100%	2.04	3.92	4.38	5.65	7.14	8.74	10.11	4.22	6.04	6.44
モジュラス 300%	10.3	17.2	17.2	--	--	--	--	16.9	--	--
極限	32.6	25.7	23.6	15.8	17.4	12.2	12.7	25.6	22.7	11.3
破断点伸び (%)	600	395	390	280	250	155	140	420	240	195
レオビプロン										
タンデルタ 0 °C	.089	.106	.111	.120	.114	.124	.098	.109	.122	.104
タンデルタ 60 °C	.068	.067	.068	.091	.087	.092	.086	.062	.084	.089

(a) 連続していないナトシン比較対象物。

(b) 使用したポリ尿素/ナトシン材料中のポリ尿素の%。

(c) 配合物中のポリ尿素の部。

(d) Add-on (A0) ー プラスチックを100 phr のナトシンに添加した IPD ー プラスチックでいくらかのナトシンを置換した。

表 3
脂肪族ジイソシアネート系ポリ尿素／ナトシン試料の配合結果

	1(a)	11	12	13	14	15	16	1(b)
イソシアネート単量体 (表1参照)	--	B	B	B	C	C	C	--
ポリ尿素% (c)	0	10	20	30	10	20	30	0
ポリ尿素 PHR	--	10	20	30	10	20	30	--
Add-on 又は IP0 (d)	--	A0	A0	A0	A0	A0	A0	--
レオメーター 150 °C								
dN-m Max	41.0	42.1	34.2	37.3	39.8	41.4	46.5	40.0
Rh	32.7	34.2	25.1	25.9	32.9	33.2	33.2	33.1
Min t2	4.6	3.2	5.9	5.8	4.4	4.6	4.2	4.1
t25	5.3	4.9	9.1	10.5	5.0	5.2	4.9	4.5
t90	8.0	7.6	12.1	14.8	7.8	7.6	6.9	5.9
インストロン モジュラス (MPa)								
50%	1.06	1.54	1.43	1.94	1.36	2.02	3.03	1.00
100%	2.04	2.96	2.44	3.66	2.62	4.23	5.98	1.90
300%	10.3	13.6	10.5	10.6	13.5	15.5	11.7	9.2
極限	32.6	25.9	17.4	11.7	28.9	22.0	14.6	28.2
破断点伸び (%)	600	470	450	335	525	405	265	575
レオビロン タンデルト タンデルト								
0 °C	.089	.095	.127	.116	.106	.114	.116	.109
60 °C	.068	.068	.106	.119	.066	.083	.100	.071

(a) 比較対照物。
(b) 比較対照物。材料中のポリ尿素の%に添加した。
(c) 比較対照物。材料中のポリ尿素の%に添加した。
(d) 比較対照物。材料中のポリ尿素の%に添加した。

データ（表2および3）に基づいて、幾つかの一般的結論が得られた。（1）芳香族ポリ尿素はそれらの脂肪族対応物より高い低歪みモジュラスを与える。（2）アリルエーテル誘導体は高いモジュラスを与えない。このことはアリル基がポリイソブレン網状組織中で硬化せず、および／または2つのジイソシアネートを結合するために使用されるエーテル官能基がポリ尿素をより柔軟にさせ、よって補強が小さくなることを示唆している。（3）ポリ尿素の濃度を増大させると、低歪みモジュラスおよび0 °Cおよび60 °Cの両温度におけるタンデルタ（tandelta）値が共に増大する。そして、（4）ポリ尿

素含有量を増大させると、熱可塑性物質／エラストマーアロイに典型的に現われるように、極限引張伸びが低下する。

【0040】[実施例17～26] インーサイトにて反応的に加工したポリ尿素／ナトシンアロイと予め生成したポリ尿素を添加したモデル原料とを更に比較した。表4において理解されるように、それぞれの場合に、予め生成したポリ尿素を添加した原料の低歪みモジュラスはインーサイト加工原料より低かった。更に、極限引張伸びは予め生成したポリ尿素を含有する原料の方が低かった。これらのデータは、インーサイト重合したポリ尿素

の補強が予め生成したポリ尿素補強材によって得られる * [0041]
補強より著しく良好であることを示している。 * [表4]

表 4
インーサイト生成ポリ尿素/ナトシンのポリ尿素添加物に対する配合比較

	17(a)	18	19	20	21	22	23	24	25	26
イソシアネート単量体	--	A	A	A	A	B	B	B	B	B
ポリ尿素の形態	(b)	1	2	1	2	1	2	1	2	2
ポリ尿素 PHR	(c)	10	10	20	20	10	10	20	20	10
Add-on 又は IPO	(d)	AO	AO	AO	AO	AO	AO	AO	AO	IPO
レオメーター 150 °C										
dN-m Max	39.8	43.5	42.0	44.5	43.3	42.1	42.0	34.2	42.5	44.2
Rh	31.4	33.8	31.3	30.5	32.5	34.2	32.7	25.1	30.0	33.8
Min	3.9	3.4	3.6	3.4	4.3	3.2	3.7	5.9	3.9	3.4
t2	4.4	4.6	4.3	4.7	4.7	4.9	4.3	9.1	4.4	4.1
t25	7.4	6.8	7.1	6.1	7.6	7.6	6.9	12.1	6.9	6.9
t90										
インストロン										
モジュラス										
50%	1.14	2.07	1.34	2.91	1.15	1.54	1.35	1.43	1.48	1.35
100%	2.23	3.92	2.27	5.65	1.77	2.96	2.39	2.44	2.92	2.30
300%	11.12	17.2	9.2	--	8.28	13.6	10.4	10.5	10.7	9.86
極限	27.6	25.7	18.5	15.8	15.7	25.9	18.1	17.4	15.3	18.6
破断点伸び (%)	530	395	475	280	450	470	430	450	400	455
レオビブロン										
タンデルタ 0 °C	.098	.106	.102	.120	.111	.095	.104	.127	.113	.106
タンデルタ 60 °C	.056	.067	.062	.091	.064	.068	.061	.106	.062	.064

(a) 素練りしていないナトシン比較対照物。
(b) インーサイト生成ポリ尿素の母体。
(c) 配合中のポリ尿素の量。
(d) Add-on (AO) - プラスチックを100 phr のナトシンに添加した。
IPO - いくらかのナトシンの代わりにプラスチックス。

[実施例27~31] 一連の材料を製造して更に試験した。優れた補強力を得るために、30重量%の補強材を含有する複合体を製造した。材料中のポリ尿素含有量が高いので、使用したナトシンは比較的になかった。これらの材料をモデル原料中に配合した後、引張/伸びおよびタンデルタ (0 °Cおよび60 °C) についてこれらの原料を評価した (表5)。

[0042] 芳香族ポリ尿素アロイ (実施例28) が最高の補強特性を有していた。これらの重合体の極限引張伸び値は比較対照物によって実証された値より低かった。

[0043]

[表5]

表 5

種々のポリ尿素／ナトシン材料の配合比較

	27 (a)	28	29	30	31
イソシアネート単量体 (b)	--	A	B	C	D
補強材 PHR	0	13	13	13	13
レオメーター 150 °C					
dN-m Max	39.9	46.5	41.0	42.2	42.9
Rh	29.7	33.1	30.2	31.1	30.6
Min t2	3.8	3.5	3.9	3.7	3.6
t25	4.4	3.9	4.6	4.2	4.1
t90	7.4	6.7	7.7	7.1	6.8
インストロン					
モジュラス 50% (MPa)	1.18	2.42	1.73	1.76	2.06
100%	2.20	4.89	3.25	3.72	4.18
300%	10.1	15.5	12.8	13.8	13.9
極限	29.4	20.1	23.6	22.4	17.8
破断点伸び (%)	555	365	470	430	365
レオビプロン					
タンデルタ 0°C	.089	.098	.098	.092	.102
タンデルタ 60°C	.061	.087	.060	.064	.066

(a) 素練りしていないナトシン比較対照物。

(b) ポリ尿素／ナトシンはすべて30%のポリ尿素を含有する。

アロイを試験してジアミンとジイソシアネートとの反応 *【0044】

の完全性を調べた。分析の結果を表6に示す。 *【表6】

表 6

研究用押出機から得たポリ尿素／ナトシン試料の元素分析 (窒素%)

	27	28	29
ポリ尿素%	20	30	30
第一の成分 (b)	DA	DA	DI
窒素分析			
計算値 (c)	3.06	4.59	4.59
非抽出物 (d)	3.11	4.59	4.61
抽出物 (e)	3.12	4.53	4.66

(a) 装置精度±0.04%。

(b) 成分: DA-ジアミン、DI-ジイソシアネート。

(c) 押出中に添加したジアミンおよびジイソシアネートに基づいて計算した。

(d) 押出機から製造したままのもの。

(e) アセトンで15時間抽出し、5時間真空乾燥したもの。

ト)とを化合させることによって生成したポリ尿素補強材である。別にはっきりと明記しない限りこれらのブリカーサーは以下の実施例において同一比率で使用した。ポリ尿素/エラストマー複合体の製造に使用した原料は全て示された通りに使用した。

【0045】[実施例32~39]

(ブラベンダー中でのポリ尿素/ナトシンのアロイ化)
電気加熱ブラベンダーを用いてポリ尿素/ナトシンアロイの実験室的製造を行った。それぞれの場合、ブラベンダーを所望の最高混合温度より20℃低い温度で加熱する

ように設定した。
【0046】予め秤量したナトシンを70rpmで始動させるブラベンダーに入れた(その後rpmを調節して混合中に到達する最高温度を制御した)。ジアミンおよびジイソシアネートのいずれかをシリンジで測量して混合室に注入させた(1,6ヘキサンジアミンの場合、その原料を40℃の融点より高く加熱し、注入用シリンジの使用を容易にした)。ゴムを混合しながら、5mlの単量体を混合室に注入し、ラムを閉めた。単量体の添加後、ミキサーのトルクが単量体による一時的な潤滑作用のために減じた。単量体を重合体に吸収させるやいなや、トルクは増大した。第一の単量体全てを添加した後、第二の単量体をほとんど同様に添加した。通常、第二の単量体の添加に際し、潤滑作用のためにトルクがほ

んのわずかに低下した。反対に、通常、ポリ尿素の生成に際し混合トルクが増大した。

【0047】反応物を添加するやいなや、単にトルクの顕著な変化が認められなくなるまで混合物を混合した。その時点で混合を停止し、重合体を混合室から取り出した。室温に冷却した後、この材料を次の試験および評価のために準備した。

【0048】得られたアロイをモデル原料に配合し、試験した。表7に示した結果から次の結論に達した。

- 10 (1) アリコートへの添加の間隔は物性にほとんど影響せず、また(2) ジイソシアネートを最初に添加すると、わずかに高い低歪みモジュラスを有するアロイを生じ(実施例33対39)、そして(3) 補強特性に関し差異はほとんどないが、混合の最適温度は約140℃であった。120℃~130℃において、ミキサーのローターおよび壁へのポリ尿素の付着が大いに低減された。このことは、低温での混合が混合を向上させながら良好な補強特性を与えることを示唆している。分散の程度が最終的な物性に明らかに影響を及ぼすので、単量体の溶解性が非常に重要である。ゴム中のポリ尿素成分の溶解性に最適な温度があると思われ、またジアミンがジイソシアネートよりエラストマーに溶解すると思われる。
- 20

【0049】

【表7】

表 7
ポリ尿素／ナトシンの工学的研究用配合データ (a)

	32 (d)	33	34	35	36	37	38	39
反応温度 (°C)		170	170	170	170	120	140	170
第一の成分 (b)	--	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DI
20秒後の添加成分 (c)	--	B	DI	DA	--	B	B	B
混合時間 (分)	--	13	10	8	5	13	11	13
生成物のムーニー粘度 (ML 1+4)	--	164	164	145	147	137	156	121
レオメーター 150 °C (e)								
dN-m Max	41.3	45.6	44.8	46.1	44.4	45.3	45.3	47.0
Rh	31.9	35.1	33.6	33.7	34.0	32.9	33.0	35.8
Min	4.3	3.6	4.0	4.4	4.4	3.9	4.1	3.9
t2	5.2	4.6	4.9	5.5	5.4	4.9	5.0	5.0
t25	8.4	7.4	7.8	8.2	8.4	7.8	7.8	7.8
t90								
インストロン (e)								
モジュラス 50%	1.1	1.5	2.1	1.9	2.0	2.2	2.4	2.3
100%	2.1	3.2	3.9	3.7	4.3	4.4	4.7	4.9
300%	10.6	15.5	15.4	14.6	15.8	14.4	15.1	16.1
極限	30.2	24.3	24.6	21.3	23.8	22.6	22.9	19.6
破断点伸び (%)	560	445	430	410	420	445	420	365
レオビエロン (e)								
タンデルト 0 °C	.097	.109	.106	.101	.106	.108	.106	.114
60 °C	.059	.071	.069	.064	.068	.069	.066	.072

(a) ナトシンの復元率：ポリ尿素の添加量に依存する。ポリ尿素の添加量が増加すると、ナトシンの復元率は低下する。
 (b) 成分：DA、DI、B、A、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、V、W、X、Y、Z、AA、AB、AC、AD、AE、AF、AG、AH、AI、AJ、AK、AL、AM、AN、AO、AP、AQ、AR、AS、AT、AU、AV、AW、AX、AY、AZ、BA、BB、BC、BD、BE、BF、BG、BH、BI、BJ、BK、BL、BM、BN、BO、BP、BQ、BR、BS、BT、BU、BV、BW、BX、BY、BZ、CA、CB、CC、CD、CE、CF、CG、CH、CI、CJ、CK、CL、CM、CN、CO、CP、CQ、CR、CS、CT、CU、CV、CW、CX、CY、CZ、DA、DB、DC、DD、DE、DF、DG、DH、DI、DJ、DK、DL、DM、DN、DO、DP、DQ、DR、DS、DT、DU、DV、DW、DX、DY、DZ、EA、EB、EC、ED、EE、EF、EG、EH、EI、EJ、EK、EL、EM、EN、EO、EP、EQ、ER、ES、ET、EU、EV、EW、EX、EY、EZ、FA、FB、FC、FD、FE、FF、FG、FH、FI、FJ、FK、FL、FM、FN、FO、FP、FQ、FR、FS、FT、FU、FV、FW、FX、FY、FZ、GA、GB、GC、GD、GE、GF、GG、GH、GI、GJ、GK、GL、GM、GN、GO、GP、GQ、GR、GS、GT、GU、GV、GW、GX、GY、GZ、HA、HB、HC、HD、HE、HF、HG、HH、HI、HJ、HK、HL、HM、HN、HO、HP、HQ、HR、HS、HT、HU、HV、HW、HX、HY、HZ、IA、IB、IC、ID、IE、IF、IG、IH、II、IJ、IK、IL、IM、IN、IO、IP、IQ、IR、IS、IT、IU、IV、IW、IX、IY、IZ、JA、JB、JC、JD、JE、JF、JG、JH、JI、JJ、JK、JL、JM、JN、JO、JP、JQ、JR、JS、JT、JU、JV、JW、JX、JY、JZ、KA、KB、KC、KD、KE、KF、KG、KH、KI、KJ、KK、KL、KM、KN、KO、KP、KQ、KR、KS、KT、KU、KV、KW、KX、KY、KZ、LA、LB、LC、LD、LE、LF、LG、LH、LI、LJ、LK、LL、LM、LN、LO、LP、LQ、LR、LS、LT、LU、LV、LW、LX、LY、LZ、MA、MB、MC、MD、ME、MF、MG、MH、MI、MJ、MK、ML、MM、MN、MO、MP、MQ、MR、MS、MT、MU、MV、MW、MX、MY、MZ、NA、NB、NC、ND、NE、NF、NG、NH、NI、NJ、NK、NL、NM、NO、NP、NQ、NR、NS、NT、NU、NV、NW、NX、NY、NZ、OA、OB、OC、OD、OE、OF、OG、OH、OI、OJ、OK、OL、OM、ON、OO、OP、OQ、OR、OS、OT、OU、OV、OW、OX、OY、OZ、PA、PB、PC、PD、PE、PF、PG、PH、PI、PJ、PK、PL、PM、PN、PO、PP、PQ、PR、PS、PT、PU、PV、PW、PX、PY、PZ、QA、QB、QC、QD、QE、QF、QG、QH、QI、QJ、QK、QL、QM、QN、QO、QP、QQ、QR、QS、QT、QU、QV、QW、QX、QY、QZ、RA、RB、RC、RD、RE、RF、RG、RH、RI、RJ、RK、RL、RM、RN、RO、RP、RQ、RR、RS、RT、RU、RV、RW、RX、RY、RZ、SA、SB、SC、SD、SE、SF、SG、SH、SI、SJ、SK、SL、SM、SN、SO、SP、SQ、SR、SS、ST、SU、SV、SW、SX、SY、SZ、TA、TB、TC、TD、TE、TF、TG、TH、TI、TJ、TK、TL、TM、TN、TO、TP、TQ、TR、TS、TT、TU、TV、TW、TX、TY、TZ、UA、UB、UC、UD、UE、UF、UG、UH、UI、UJ、UK、UL、UM、UN、UO、UP、UQ、UR、US、UT、UU、UV、UW、UX、UY、UZ、VA、VB、VC、VD、VE、VF、VG、VH、VI、VJ、VK、VL、VM、VN、VO、VP、VQ、VR、VS、VT、VU、VV、VW、VX、VY、VZ、WA、WB、WC、WD、WE、WF、WG、WH、WI、WJ、WK、WL、WM、WN、WO、WP、WQ、WR、WS、WT、WU、WV、WW、WX、WY、WZ、XA、XB、XC、XD、XE、XF、XG、XH、XI、XJ、XK、XL、XM、XN、XO、XP、XQ、XR、XS、XT、XU、XV、XW、XX、XY、XZ、YA、YB、YC、YD、YE、YF、YG、YH、YI、YJ、YK、YL、YM、YN、YO、YP、YQ、YR、YS、YT、YU、YV、YW、YX、YY、YZ、ZA、ZB、ZC、ZD、ZE、ZF、ZG、ZH、ZI、ZJ、ZK、ZL、ZM、ZN、ZO、ZP、ZQ、ZR、ZS、ZT、ZU、ZV、ZW、ZX、ZY、ZZ

製造したポリ尿素複合体の数枚の透過電子顕微鏡写真 (TEM) を取った。図6は170°Cで製造した実施例33のポリ尿素アロイの形態を示す。生成したポリ尿素の多数の非常に微細な粒子が存在するが、かなり大きな寸法の下メインも存在する。粒径は0.1ミクロンの大きさの粒子から15~25ミクロンの「凝集体」までの範囲に及ぶ。図7は120°Cで製造した実施例37の試料の形態を示す。ここで、小さな粒子(1ミクロン未満)の数ははるかに少なく、大きな繊維状の凝集粒子がより顕著になっている(この材料は混合が困難であった)。図8は混合温度を140°Cにした以外は同様にし

て製造した実施例38の試料を示す。この試料ははるかに多いミクロン以下の粒子としての補強材と少量の凝集補強材とを有している。

【0050】ジアミンとジイソシアネートとの間にゴムマトリックスに対する溶解性の差があるので、添加の順序が得られる補強エラストマーの形態に影響を及ぼす。2成分が非常に速く反応するので、添加する第二の化合物に有効な混合時間が短縮される。

【0051】ジアミンはジイソシアネートよりゴムマトリックスに溶解すると思われる。ジアミンを最初に添加する場合、ジイソシアネートの添加に際し、反応がジイ

ソシアネートの実質的な混合より速く生じ、ある種の大きな凝集体が形成されることになる。しかしながら、ジイソシアネートを最初に混合する場合、ジアミンの添加によって、反応によって形態が凍結される前に良好な混合が達成され、より微細な、より均一に分散された形態が得られる。

【0052】図9はジイソシアネートを最初に添加したアロイの形態を示す。

【0053】[実施例40~43]

(実験用反応加工押出機中でのポリ尿素/ナトシンのアロイ化) 実験用反応加工押出機を使用し、ナトシンを校正ロスーイン-ウエイトフィーダーを介して押出機の第1セグメントに導入することによってポリ尿素/ナトシンアロイを製造した(ナトシンは前もって粉碎し、微細シリカと共に分配した)。単量体をスクリュースパレルの更に下流のセグメントに取り付けられた供給路を介して導入した。ジアミンを最初に供給する場合、ジアミンを第2のセグメントに、そしてジイソシアネートを第3のセグメントに導入した。ジイソシアネートを最初に供給する場合、ジイソシアネートを第2のセグメントに、そしてジアミンを第4のセグメントに導入した。

【0054】加工押出機の組立パラメーターについて配合実験で得たデータを参照し、最高の特性を有するアロイのいくつかの試料を加工押出機によって製造した。反応温度は先のデータに基づいて約140℃になるように選択した。以下の3種のポリ尿素/ナトシンアロイを製造した。(1)ジアミンを最初に添加した20%のポリ尿素、(2)ジアミンを最初に添加した30%のポリ尿素および(3)ジイソシアネートを最初に添加した30%のポリ尿素。

【0055】1,6-ヘキサンジアミン(HMDA)およびメチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)を共回転かみ合い二軸スクリュースパレル押出機中で連続的に混合、反応させることによってポリ尿素をポリイソブレンエラストマーマトリックス中でイン-サイト生成した。スクリュースパレルメント(図1、2、3および4)を以下の配列通りに組み立てた。

【0056】1D10、1E40、3H40、1S1.75、1K50-L、1S1.75、1H40ダブル、1S1.75、4(K9+S1.75)-L、1B40、1S1.75、2G30、1S1.75、1H40、1S1.75、3(K9+S1.75)-L、1H40、1S1.75、2G30、1H40、1S1.75、6(K9+S1.75)-L、1H40、1S1.75、1G30、3G10、1H40、1S1.75、1K50-L、1S1.75、1H60ダブル、1S1.75、6G10、1S1.75、1H60ダブル、5G10、1H40、1S1.75、1K50-L、1S1.75、1H40、1S1.75、1K50-L、1S1.75、1H60ダブル、1H40ダブル。

【0057】押出機スクリュースパレルは43mmの外径を有し、そして押出機の全長は1380mmであった。押出機を30kwの変速モータによって駆動した。また、液体反応物をパレル中にポンプによって圧送することができる多数の注入口を押出機に備えた。電気加熱素子を押出機のパレル部に取り付けた。パレル部に取り付けたジャケットを通して冷却水を循環させるようにした。この加熱および冷却装置によって操作温度に関して良好な制御を行うことができた。

【0058】化合物41および42(表8)を製造するために、ポリイソブレンを精密ロスーイン-ウエイト型スクリュースパレルフィーダーによって押出機の供給ホッパーに連続的に供給した。イソブレンを押出機に供給した後、HMDAを隔膜ポンプによって連続的に押出機の243mmのセグメントに圧送した。流速を連続的に測定し、ポンプの速度をフィードバックコントロールループによって調節して正確なHMDA流を得た。ポリイソブレンを押出機に供給した後、MDIを押出機の418mmのセグメントに注入した。HMDAと同じように、MDIの流速を測定、制御した。パレルセグメントI、II、VIおよびVを135℃に加熱し、そしてパレルセグメントIIおよびVIを121℃で保持した。ストランド用ダイ(それぞれ3.2mmの直径の5孔を有する)を押出機の出口に取り付けた。得られたストランドを水槽中で急冷し、空気乾燥し、ペレット化し、そして回収した。

【0059】化合物41を得るために、MDIおよびHMDA対の割合を低くして上述の方法を用い、ポリイソブレン中で20重量%のポリ尿素を生成した。ポリイソブレンの流速は16ポンド/時であり、HMDAの流速は10.15ml/分であり、そしてMDIの流速は17.75ml/分であり、合計20ポンド/時の収量であった。消費電力は40rpmで2kwであった。滞留時間は約4分であり、また押出物は185℃であった。

【0060】化合物42を製造するために、ポリイソブレン、HMDAおよびMDIをそれぞれ14ポンド/時、15.17ml/分および26.54ml/分の流速で押出機に供給し、合計20ポンド/時の生成物を得た。押出機の消費電力は40rpmで2.2kwであった。これによってポリイソブレン中に30重量%のポリ尿素を有する生成物(化合物42)を得た。滞留時間は約4分であり、また押出物の温度は182℃であった。

【0061】化合物43を製造するために、MDIをポリイソブレンの添加後の下流の418mmのセグメントに添加し、およびHMDAをポリイソブレンの添加後の618mmのセグメントに添加したこと以外は上記方法を繰り返した。ポリイソブレン、HMDAおよびMDIの流速はそれぞれ14ポンド/時、15.08ml/分および25.32ml/分であり、合計流量は20ポンド/時であった。パレルセグメントI、IIおよびVは135℃であり、またセグメントIII、IVおよびVIは121℃で

あった。滞留時間は約4分であり、また押出物は182℃であった。押出物は40rpmで2.2kwの電力を消費させた。

【0062】(配合)試験組成物の混合を56gのブラベンダーかBRバンバリーのいずれかで行った。

【0063】3種の押出機中で製造したポリ尿素アロイをモデル成形材料に配合して評価した(表8)。結果 *

*は、低濃度のポリ尿素を使用した場合を除いて特性の顕著な相違はほとんどなかったことを示している。これらの生成物によってもたらされる低歪み補強の程度はブラベンダーによって製造した材料に認められるものと同じであった。

【0064】

【表8】

表 8

研究用押出機で製造したポリ尿素/ナトシン材料の配合及び分析(a)

	40(b)	41	42	43
ポリ尿素 % (PHR) (c)	-	20 (25phr)	30 (43)	30 (43)
第一単量体 (d)	-	DA	DA	DI
レオメーター 150 °C				
dN-m Max	43.8	46.5	48.6	49.4
Rh	34.1	33.7	35.1	36.5
Min t2	3.6	2.8	2.7	2.6
t25	4.6	3.9	3.6	3.6
t90	7.9	6.7	6.4	6.4
インストロン				
モジュラス 50%	1.2	2.1	2.6	2.7
100%	2.4	4.0	4.9	4.9
300%	11.6	15.5	17.3	16.6
極限	29.5	21.9	23.6	22.7
破断点伸び (%)	530	390	390	390
タンデルタ 0°C	.081	.104	.109	.104
タンデルタ 60°C	.054	.061	.065	.063

(a) すべての試料をヘキサンジアミンおよびジイソシアネートAを用いて150℃で製造した；アロイのポリ尿素濃度で配合した。

(b) 素練りしていないナトシン比較対照物。

(c) %はポリ尿素/ナトシンのポリ尿素含有量。

(d) DA—最初に添加したジアミン；DI—最初に添加したジイソシアネート。

2つの生成物を透過電子顕微鏡写真(図10および11)によって検査した。ジアミンを最初に添加して製造した30%ポリ尿素/ナトシンは1ミクロンよりなお小さいがブラベンダー中で製造したものよりはるかに大きい粒径を有している。ジイソシアネートを最初に添加する場合、粒径はブラベンダーミキサー中で製造された試料に見られるものと同様に微細ではない。この実施例で使用したスクリュウ配列を有する押出機はブラベンダーから得られる試料に見られる同様な小さな粒子を製造す

るのに十分に微細に第一の単量体を分散させないことは明らかである。これは第二の単量体を添加する前の押出機中の滞留時間が短いことに起因する。粒径に小さな相違があるけれど、補強には実質的な相違が認められない。

【0065】[実施例44～50]本実施例はエラストマー混合物中でポリウレタンをイン-サイツ生成することによってポリウレタン補強材を配合する方法を説明するものである。

【0066】本実施例において、2種類のアルコール含有物質〔ハイカー（Hycar、商標名）、アルコールを末端に有するポリブタジエン、グッドリッチ社製およびHDO（1,6-ヘキサジオール）〕をまずエラストマー混合物に添加し、それらをエラストマー中に十分に分散させ、次にジイソシアネートを添加した。反応温度を表9に示す。反応時間はすべて約8～11分であった。

【0067】別の製造技術は、アリコートを使用しなかった以外はポリ尿素に関する技術と同様であった。成分の添加はできるだけ早く行った。

【0068】（配合結果）ポリウレタン／ナトシンアロイはすべて、ナトシンだけの比較対照物と比べて増大し*

*た低歪み（50%）モジュラスによってわかるように補強の向上を示した。

【0069】極限引張／伸びが補強材料に関し典型的な答えを示した、すなわち引張強さ／伸びが共に低下した。

【0070】高い反応温度は高い補強を与える。このことはより完全な反応またはより高い分子量となったことを示している。

【0071】すべての試料において、例えあるとしてもヒステリシスへの影響は少なかった。

【0072】

【表9】

表 9

ポリ尿素／ナトシンの配合データ (a) (c)

	44 (b)	45	46	47	48	49	50
反応温度 (°C)	--	150	175	150	175	150	175
ハイカー	--	--	--	3.0	3.0	4.5	4.5
HDO	--	9.6	9.6	8.6	8.6	8.1	8.1
MDI	--	20.4	20.4	18.4	18.4	17.4	17.4
レオメーター 150 °C (c)							
dN-m Max	39.3	42.0	40.8	42.2	41.6	40.8	41.1
Rh	31.3	33.5	32.8	33.4	33.0	32.5	32.9
Min t2	4.2	4.5	5.0	4.5	4.8	4.8	5.1
t25	5.2	5.7	6.4	5.7	5.9	5.9	6.3
t90	8.9	8.7	10.0	8.7	9.4	9.0	9.5
インストロン (c)							
モジュラス 50%	1.13	1.55	1.71	1.63	1.71	1.65	1.85
(MPa) 300%	11.8	12.8	13.7	13.3	13.3	13.4	13.5
極限	30.8	22.5	18.8	23.8	21.1	25.1	23.3
破断点伸び (%)	540	435	380	455	420	465	450
レオビブロン (c)							
タンデルタ 0°C	.109	.116	.120	.118	.115	.116	.109
タンデルタ 60°C	.068	.067	.175	.071	.074	.071	.068

(a) ナトシン中23%のポリ尿素；ポリウレタン成分はすべて一度に添加した；ポリウレタン成分：ハイカー CT8 3100X31、HDO -レキサンドロール (Lexanedrol)、MDI -メチレン-4-フェニレンジイソシアネート；添加順-ハイカー、ヘキサジオール、MDI。

(b) 素練りしていないナトシン比較対照物。

(c) ナトシンに対し15phr のポリウレタンが添加されるように配合。

実施例を挙げて本発明を説明してきたが、本発明は本発明の精神から逸脱することなく種々に変更、実施することができることを当業者は認識するであろう。本発明は、前記特許請求の範囲によってのみ限定されるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】ヘリカルスクリューとして当業界で知られた押出機スクリューエレメントを示す。

【図2】混合ギヤとして当業界で知られた押出機スクリューエレメントを示し、(a) (b) は各々正面図および側面図である。

【図3】スクリューの断面形の一例を示す。

【図4】ブリストーとして当業界で知られた押出機スクリューエレメントを示し、(a) (b) は各々正面図および側面図である。

【図5】スクリューの断面形の一例を示す。

【図6】170°Cのブラベンダー中で製造したナトシン中30%のポリ尿素の配向を示す。

【図7】120°Cのブラベンダー中で製造したナトシン

31

中30%のポリ尿素の配向を示す。

【図8】140℃のブラベンダー中で製造したナトシン中30%のポリ尿素の配向を示す。

【図9】ジイソシアネートを最初に添加した170℃のブラベンダー中で製造したナトシン中30%のポリ尿素の配向を示す。

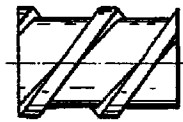
*

32

*【図10】150℃の押出機中で製造したナトシン中30%のポリ尿素を示す。

【図11】ポリ尿素プリカーサーの添加順序を逆にし、150℃の押出機中で製造したナトシン中30%のポリ尿素を示す。

【図1】

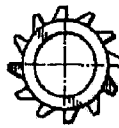


【図2】

(a)



(b)



【図3】



(a)

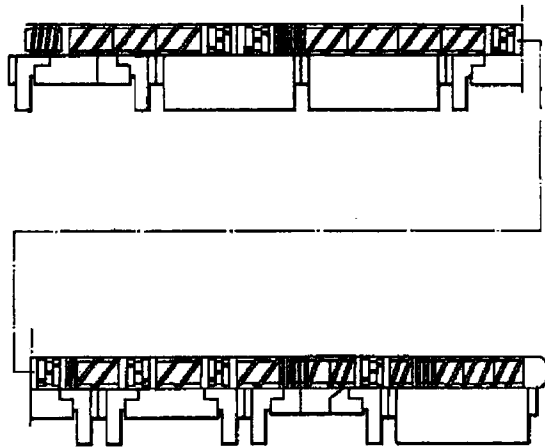


(b)

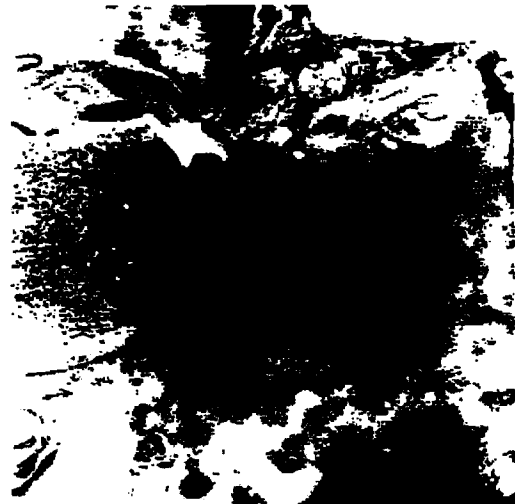


【図4】

【図5】



【図6】



【図7】



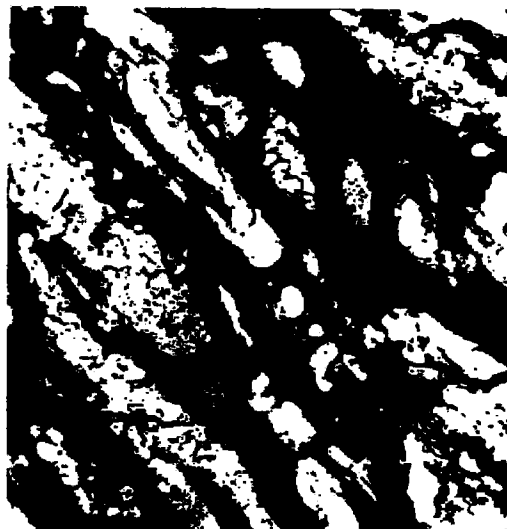
【図8】



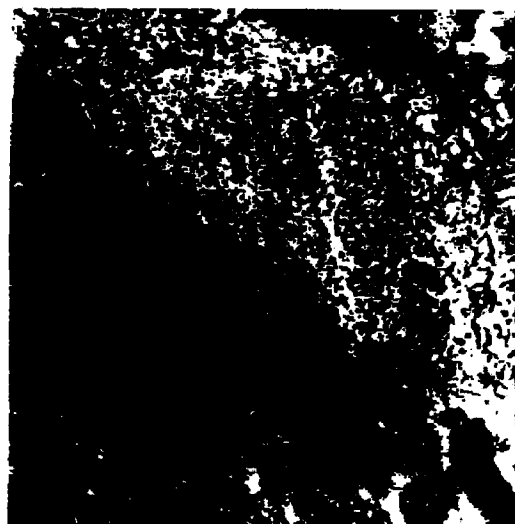
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 リチャード ジョージ パウアー
 アメリカ合衆国 44240 オハイオ州 ケ
 ント チャドウィック ドライブ 1624
 (72)発明者 ドナルド ジェームス バーレット
 アメリカ合衆国 44281 オハイオ州 ウ
 ォドワース レイマー ロード 2309

(72)発明者 ヨセフ ウォルター ミラー ジュニア
 アメリカ合衆国 44333 オハイオ州 フ
 ェアローン テニソン ドライブ 3436
 (72)発明者 ゴードン リチャード ショウア
 アメリカ合衆国 44685 オハイオ州 ユ
 ニオンタウン ユマ サークル 12190